

⑩日本国特許庁(JP)  
⑫公開特許公報(A)

⑪特許出願公開  
昭54—83912

⑬Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑭日本分類 庁内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)7月4日  
C 11 D 10/02 // 19 F 2 7419—4H 発明の数 1  
(C 11 D 10/02 7419—4H 審査請求 未請求  
C 11 D 1/722 7419—4H  
C 11 D 3/37 )

(全 5 頁)

⑯自動食器洗い機用洗浄剤組成物

⑰発明者 渡辺義行

松戸市上矢切255

⑱特 願 昭52—151679

同 内田彰男

⑲出 願 昭52(1977)12月19日

千葉市高洲2—4—15—501

⑳発明者 奥村統

㉑出 願 人 ライオン油脂株式会社

船橋市八木ヶ谷町21番地ノ41

東京都墨田区横網1丁目2番22

同 阪谷武信

号

千葉市桜木町533—73

㉒代 理 人 弁理士 月村茂

外1名

明 細 書

1. 発明の名称

自動食器洗い機用洗浄剤組成物

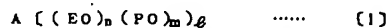
2. 特許請求の範囲

1. 下記的一般式〔1〕で示される非イオン界面

活性剤(a)と、ジメチルポリシロキサン(b)とを、

(a)/(b) = 1/1 ~ 100/1 の重量比で含有すること

を特徴とする自動食器洗い機用洗浄剤組成物



但し、EOはエチレンオキサイドを、POはプロピレンオキサイドを示し、nは0 ~ 50の数、mは3 ~ 100の数、bは1 ~ 4の数であつて、

b = 1の場合、Aは炭素数4 ~ 18の直鎖又は分岐アルコキシ基又は炭素数6 ~ 15のアルキルフェノオキシ基を示し、

b = 2の場合、Aは  $-O(CH_2CH_2O)_k-$   $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \end{smallmatrix}$  又は  $-O(CHCH_2O)_k-$  を示し(ここで

k = 10 ~ 25, b = 10 ~ 70)

b = 3の場合、Aはグリセロキシ基を示し、

b = 4の場合、Aは  $>NCH_2CH_2N<$  を示す

3. 発明の詳細な説明

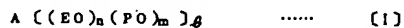
本発明は自動食器洗い機用洗浄剤組成物に関するものであつて、さらに詳しくは洗い上りの食器類にウォータースポットを実質的に残すことのない洗浄剤組成物に係る。

自動食器洗い機用洗浄剤としては、アルカリ塩を主成分としたアルカリ性洗浄剤と、酵素(アミラーゼ、プロテアーゼ、リパーゼ等)を配合した中性乃至弱アルカリ性洗浄剤とが知られている。しかし、これら従来の洗浄剤を使用した場合には、ガラス製の食器類に所謂ウォータースポットが残り、洗浄用水に硬度の高い水を用いた際には、この傾向が特に著しい。

ウォータースポットの残留は清潔感を損うのは当然であつて、このために従来は特殊な非イ

オン界面活性剤を含有するすすぎ剤を用いて洗浄後の食器類からウォータースポットを除くこととさえ行なわれている。しかしながら、すすぎ剤の使用は、すすぎ剤自体の発泡性が大いため、自動食器洗い機の水の噴射力を低下させる点で好ましくなく、またすすぎ上の食器類の表面に、非イオン界面活性剤によるものと思われる“曇り”が生ずる欠点があった。

而して本発明は洗浄用水に硬度の低い水道水(約3°DH)を用いた場合には勿論、比較的硬度の高い水を用いた場合でも、ウォータースポットを実質的に残すことなく、食器を清浄に洗浄できる自動食器洗い機用洗浄剤組成物を提供するものであつて、当該組成物の特徴点は、下記の一般式〔1〕で示される非イオン界面活性剤(a)と、ジメチルポリシロキサン(b)とを(a)/(b)=1/1~100/1の重量比で含有している点にある。



但し、EOはエチレンオキシドを、POはプロピレンオキシドを示し、nは0~50

の数、mは3~100の数、gは1~4の数であつて、

g=1の場合、Aは炭素数4~18の直鎖又は分岐アルコキシ基又は炭素数6~15のアルキルフエノキシ基を示し、

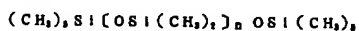
g=2の場合、Aは $-O(CH_2CH_2O)_k-$ 又は $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ -O(CHCH_2O)_h- \end{matrix}$ を示し(ここでk=10~25, h=10~70)、

g=3の場合、Aはグリセロキシ基を示し、

g=4の場合、Aは $>NCH_2CH_2N<$ を示す。

本発明の非イオン界面活性剤(a)は、その末端がプロピレンオキシドである活性剤であつて、所望の炭素数を有するアルコール又はアルキルフエノール(g=1の場合)、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド(g=2の場合)、グリセリン(g=3の場合)、エチレンジアミン(g=4の場合)等に、エチレンオキシドとプロピレンオキシドを水酸化ナトリウム、

水酸化カリウム等のアルカリ触媒の存在下に付加させることにより、常法通り製造することができる。また本発明で使用されるジメチルポリシロキサン(b)は、



で示される線状ジメチルポリシロキサンであつて、式中のnは20~1500であることが本発明では好ましい。この線状ジメチルポリシロキサンは、ジクロルジメチルシランとクロルトリメチルシランの混合物を、エーテル溶液中で加水分解するか、あるいはオクタメチルシクロテトラシロキサンとヘキサメチルジシロキサンとの混合物を、硫酸等の触媒の存在下に開環重合させることにより製造することができる。

本発明に係る洗浄剤組成物は、上記した非イオン界面活性剤(a)とジメチルポリシロキサン(b)とを、(a)/(b)=1/1~100/1の重量比範囲で含有することを必須要件とし、この要件を満足しない組成物には、一応の洗浄効果を期待できるものの、ウォータースポットの残留を防止する効

果は、殆どこれを期待することができない。しかしながら、上記の必須要件が満足される限り、本発明の洗浄剤組成物には、必要に応じて、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム等の中性塩のほか、珪酸ナトリウム( $SiO_2/Na_2O=0.5\sim3.5$ )、トリポリ磷酸ナトリウム、ピロ磷酸ナトリウム、アルカリ金属炭酸塩、クエン酸塩、グルコン酸塩等のビルター類、アミラーゼ、プロテアーゼ、リパーゼ等の酵素類、チオ硫酸ナトリウム、チオ尿素等の還元剤類、ソルビタン等の乳化剤、さらには過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム、ジクロルイソシアヌル酸塩等の漂白剤を任意に添加することができる。

以上の通り、本発明の洗浄剤組成物は特殊な非イオン界面活性剤とジメチルポリシロキサンを特定の割合で含有しているが故に、これを用いて自動食器洗い機で洗浄した食器類は、用水の硬度が比較的高くても、ウォータースポットが残ることが殆どなく、従つて本発明の洗浄剤組成物を使用すれば、従来の如くすすぎ剤を使

用する要がない。

進んで実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、それに先立ち各実施例で採用した洗浄条件、ウオータースポット評価法並びに洗浄性能評価法を以下に示す。

#### 洗浄条件

使用洗い機；洗浄剤溶液が回転ノズルから噴射され、その噴射軌道上面に設置された食器類を洗浄する形式の全自動食器洗い機

洗浄温度；25℃から50℃まで徐々に昇温する。

洗浄用水；硬度3°DH又は10°DH

洗浄時間；30分

#### ウオータースポット評価法

清浄ガラス板(5cm×20cm)3枚を前記の全自動食器洗い機に収めて洗浄し、水ですすいで乾燥後、ウオータースポット数を数える。

#### 洗浄性能評価法

清浄な皿に米粉2gを強固に付着させた後、

特開昭54-83912(3)  
室温で30分間風乾した皿4枚を全自動食器洗い機で洗浄し、しかる後皿の汚垢付着面をヨード反応で呈色させ、呈色の程度を目視判定することにより、澱粉汚垢に対する洗浄性能を評価する。同様に、清浄な皿に牛脂2gを付着させた後、室温で30分間風乾した皿4枚を全自動食器洗い機で洗浄し、しかる後皿の汚垢付着面をオイルレッド(0.1%EtOH溶液)で着色し、着色の程度を目視判定することにより、油汚垢に対する洗浄性能を評価した。

#### 実施例1

ジメチルポリシロキサン含有量の増減を炭酸ナトリウムでバランスさせた下記の組成の洗浄剤にて、清浄ガラス板を洗浄し、ガラス板に残留するウオータースポット数を測定した。結果を表1に示す。

ブタノールのプロピレンオキサイド付加物(平均付加モル数=20)	5 wt%
オルト珪酸ナトリウム	40 wt%
第三燐酸ナトリウム	20 wt%

ジメチルポリシロキサン (重合度=100)	0~6 wt%
炭酸ナトリウム	バランス

表 1

実験No	ジメチルポリシロキサン含有量 (wt%)	洗浄用水硬度 (°DH)	ウオータースポット数 (個)
1	0.05	3	6
2	0.05	10	7
3	0.5	3	4
4	0.5	10	5
5	1	3	3
6	1	10	4
7	3	3	3
8	3	10	4
9	5	3	6
10	5	10	8
11	0	3	15
12	0	10	20
13	6	3	14
14	6	10	19
15 <sup>※</sup>	1	3	22
16 <sup>※</sup>	1	10	25

※ 実験No 15, 16では、ブタノールのプロピレンオキサイド付加物に代えて、ブタノールのプロピレンオキサイド及びエチレンオキサイド付加物(平均付加モル数PO=20, EO=5)を5 wt%の量で使用した。

表1に示す結果は、本発明の自動食器洗い機用洗浄剤組成物にとって、前掲の一般式[1]で示される非イオン界面活性剤(a)とジメチルポリシロキサン(b)の配合割合が重要なことを裏付けるものであつて、(a)/(b)の重量比が本発明で特定した範囲を外れる実験No 11~16では、ウオータースポットの残留数が多いのに対し、(a)/(b)の重量比が本発明の範囲内である実験No 1~10では、用水硬度の高低に係わらず、残留ウオータースポットを少数に抑えることができた。また実験No 1~16で使用した各洗浄剤についてその洗浄性能を評価したところ、何れも澱粉汚垢に対しては93%の、油汚垢に対しては100%の洗浄性能を示した。

#### 実施例2

表 2

ジメチルポリシロキサン含有量の増減を炭酸ナトリウムでバランスさせた下記の組成の洗浄剤にて、実施例1と同様な洗浄試験を行なった。結果を表2に示す。

2-エチルヘキサノールのプロピレン オキサイド付加物 (平均付加モル数=3.0)	5 wt%
オルト珪酸ナトリウム	30 wt%
第三珪酸ナトリウム	30 wt%
ジメチルポリシロキサン (重合度=100)	0~6 wt%
炭酸ナトリウム	バランス

(以下余白)

実験No	ジメチルポリシロキサン 含有量 (wt%)	洗浄用水 硬度(°DH)	ウォータースポット数 (個)
17	0.05	3	6
18	0.05	10	7
19	0.5	3	4
20	0.5	10	5
21	1	3	3
22	1	10	4
23	3	3	4
24	3	10	5
25	5	3	6
26	5	10	8
27	0	3	16
28	0	10	21
29	6	3	15
30	6	10	20
31※	1	3	23
32※	1	10	26

※実験No 31, 32では、2-エチルヘキサノールのプロピレンオキサイド付加物に代えて、2-エチルヘキサノールのプロピレンオキサイド及びエチレンオキサイド付加物(平均付加モル数PO=3.0, EO=1.0)を5 wt%の量で使用した。

表2の結果からも実施例1と同様な結論を導くことができ、(a)/(b)の重量比が本発明の範囲を逸脱する実験No 27~32では、極めて多数のウォータースポットが残留することが解る。また実験No 17~32で使用了各洗浄剤についてその洗浄性能を評価したところ、何れも面粉汚垢に対しては93%の、油污垢に対しては100%の洗浄性能を示した。

#### 実施例3

表3に示す如き組成を有する本発明の洗浄剤組成物と硬度3°DHの洗浄用水を用いて、実施例1と同様な洗浄試験を行なった。試験結果を、洗浄剤の組成の詳細と共に表3に示す。

(以下余白)

表 3

組成 (wt%)	実験No	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O(PO) <sub>30</sub>	5						5				
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O(EO) <sub>10</sub> (PO) <sub>20</sub>		5							5		5
C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> O(PO) <sub>30</sub>				5							
C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> O(EO) <sub>10</sub> (PO) <sub>20</sub>					5						
※ EDA(PO) <sub>30</sub>						5				5	
(EO) <sub>10</sub> (PO) <sub>20</sub>							5				
信越シリコン KM72-F	0.5	0.5	1	0.5	1	1					
信越シリコン KM68-2F								1	1	1	1
メタ珪酸ナトリウム	40	20	40	20			40		60		
オルソ珪酸ナトリウム		20		20	40	40		40			
第三珪酸ナトリウム	20	30	30	30	30	30	20	30	20		
炭酸ナトリウム	24	14		14	24	14	24	14	24	14	
トリポリ珪酸ナトリウム	10		24			10		10			
ピロ珪酸ナトリウム		10		10			10			50	
硫酸ナトリウム											335
チオ硫酸ナトリウム											0.5
アミラーゼ											5
プロテアーゼ											5
ウォータースポット(個)		3	4	5	4	3	3	4	3	3	6

※ EDAは >NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH< を示す

※※ 信越化学工業(株)製のシリコン油

## 手続補正書

昭和53年2月10日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1. 事件の表示  
昭和52年 特許 願第151679号

2. 発明の名称  
自動食器洗い機用洗浄剤組成物

3. 補正をする者

特許出願人  
東京都墨田区横網1丁目2番22号  
(692) ライオン油脂株式会社  
代表者 小林 宏

4. 代理人

東京都千代田区麹町4丁目5番地(千102)  
弁護士(6513) 月 村 茂 外1名  
電話東京(263) 3861-3

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

表3から明らかな通り、本発明の自動食器洗い機用洗浄剤組成物にて洗浄すれば、実質的にウォータースポットを残すことがない。

実験例33~42で使用了各洗浄剤についてその洗浄性能を評価したところ、例33~41の洗浄剤は澱粉汚垢に対して93%の、油污垢に対して100%の洗浄性能を示した。また例42の洗浄剤は澱粉汚垢に対して100%の、油污垢に対して99%の洗浄性能を示した。

特許出願人 ライオン油脂株式会社  
代理人 弁護士 月 村 茂 外1名

6. 補正の内容

- (1) 第10頁第11行の「実験例11~16」を「実験例11~14及び一般式〔I〕」で示される非イオン界面活性剤を使用していない実験例15, 16に改める。
- (2) 第13頁第3行の「実験例27~32」を「実験例27~30及び一般式〔I〕」で示される非イオン界面活性剤を使用していない実験例31, 32に改める。

以 上